

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-182580

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl.

C07C255/23
C07C253/34

(21)Application number : 09-309466

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1997

(72)Inventor : TAJIMA SEITARO
YAMADA SHIGEJI
TAKAHASHI SHIN
SATO MITSUYOSHI
NAKAGAWA OSAHIRO

(30)Priority

Priority number : 08299796 Priority date : 25.10.1996 Priority country : JP

(54) MODIFIED PRODUCTION OF 2-CYANOACRYLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound excellent as a raw material of an instant adhesive, and having an improved adhesion speed and a high boiling point by washing 2-cyanoacrylate containing acidic impurities including cyano acetic acid with water to reduce the impurities at a specific value or less.

SOLUTION: This modified method for producing a 2-cyanoacrylate, is to wash the 2-cyanoacrylate obtained by depolymerization of a condensed compound of cyanoacetate with formaldehyde, containing 500-5,000ppm acidic impurities based on cyano acetic acid [preferably having a high boiling point and expressed by the formula: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ [R is a (halogen substituted) 5-20C hydrocarbon or an aromatic group], concretely 2-pentyl-2-cyanoacrylate, etc.] with water for 30min to 8hr at 0-50° C by using a weakly acidic to neutral water preferably in the presence of an organic solvent such as toluene or xylene to obtain an objective compound containing $\leq 500\text{ppm}$ impurities.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182580

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 C 255/23
253/34

識別記号

F I

C 0 7 C 255/23
253/34

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-309466

(22) 出願日 平成9年(1997)10月27日

(31) 優先権主張番号 特願平8-299796

(32) 優先日 平8(1996)10月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 田島 誠太郎

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 山田 成志

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 高橋 伸

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質された2-シアノアクリレートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 瞬間接着剤の原料として優れる、接着速度の改良された2-シアノアクリレート、特に高沸点の2-シアノアクリレートの提供。

【解決手段】 シアノ酢酸を含む酸性不純物を含有する2-シアノアクリレートを水洗して、該不純物を500ppm以下にすることを特徴とする改質された2-シアノアクリレートの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シアノ酢酸を含む酸性不純物を含有する2-シアノアクリレートを水洗して、該不純物を500ppm以下にすることを特徴とする改質された2-シアノアクリレートの製造方法。

【請求項2】 シアノアセテートとホルムアルデヒドの縮合体を解重合して得られる、酸性不純物がシアノ酢酸換算で500～5000ppm含有する2-シアノアクリレートを水洗することを特徴とする請求項1記載の改質された2-シアノアクリレートの製造方法。

【請求項3】 水洗を有機溶剤の共存下に行うことを特徴とする請求項1または2記載の改質された2-シアノアクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、瞬間接着剤の主成分として広く用いられている2-シアノアクリレートの改質品に関するものであり、本発明は化学品および接着剤技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】2-シアノアクリレートは被着材表面近傍に存在する微量の水分により速やかに重合を開始し、ポリエチレン、ポリプロピレン等の一部の不活性材料を除く各種の材質からなる被着材の殆ど全てを数秒から数分程度の極めて短い時間に接着しかつその接着力も強力なため、電気、電子、機械部品、精密機械、家庭用品、医療等の広範囲な分野で瞬間接着剤の主成分として使用されている。

【0003】2-シアノアクリレートの製造方法としては、これまで種々の方法が提案されており、例えばナトリウムアルコラート、シアノアセテート等より2-シアノ-3-アルコキシプロピオネートを経由して製造する方法(USP2467926)、およびシアノアセテートとホルムアルデヒドを原料とする方法(USP2721858:特公昭35-10309)等が知られており、この内シアノアセテートとホルムアルデヒドを原料とする方法が工業的に有利な方法として、当該方法或いはその改良方法が今日一般に広く採用されている。

【0004】シアノアセテートとホルムアルデヒドとを原料とする方法は3つの工程からなっており、第1工程ではシアノアセテートとホルムアルデヒドをビペリジン等の塩基性触媒の存在下に有機溶媒中で縮合させ、第2工程では、第1工程で得られる縮合物を五酸化二磷等の酸性触媒の存在下に高温減圧条件で解重合し、第3工程では解重合によって得られた粗製2-シアノアクリレートを蒸留して精製2-シアノアクリレートを得るというものである。

【0005】上記2-シアノアクリレートの製造方法に関して、2-シアノアクリレートの精製品、特に高純度の製品を得る為の提案も既にいろいろなされており、例

えば、150～320℃/0.1～150mbarで解重合後、解重合蒸気を120～200℃の帯域と-30～50℃の帯域を通過させて高純度とする方法(特開昭60-204752)、蒸留を10段より多い分離段にわたって減圧下に向流で行い、禁止剤を最上分離段において連続的に添加して、2-シアノアクリレートを分縮器から数えて最上の8つの棚板の1つから取り出す方法(特開平1-135754)、縮合工程においてホルムアルデヒドに対するシアノアセテートのモル比を1～

1.1に調整することと解重合を170℃以下で行うことにより、最終製品である2-シアノアクリレートにシアノアセテートが含まれてこないようにして高純度にする方法(特開昭51-26813)、シアノアセテートとホルムアルデヒドを縮合して得られる縮合体をアルカリ処理した後解重合する方法(特公平1-42258)等がある。

【0006】上記のごとき方法は、下記の一般式で示される2-シアノアクリレートにおいて、Rが炭素数1～4の炭化水素基からなる低沸点の2-シアノアクリレートの精製においては効果があり、優れた接着剤の原料となる品質の優れた2-シアノアクリレートが得られるのであるが、Rが5～20の炭化水素基からなる高沸点の2-シアノアクリレートでは、それらの方法で精製した高沸点の2-シアノアクリレートをを用いて接着剤を調製しても、接着速度に優れる接着剤を得ることは困難であった。

【0007】

【化1】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$

【0008】本発明者等は鋭意検討を行った結果、2-シアノアクリレート中には、縮合工程で用いた溶媒や原料の2-シアノアセテート、2-シアノアセテートが加水分解して発生するアルコールのような中性不純物や、シアノ酢酸やシアノアクリル酸を始めとする酸性不純物が含まれており、これら不純物の中でも酸性不純物の存在が、接着速度に悪影響を与えていることを見出した。

【0009】さらに、本発明者等はこのような酸性不純物がどの程度含まれているかを評価する方法として酸分測定法を開発し、逆にこれによって測定可能な物質を酸性不純物として定義した。すなわち本発明の酸分測定法とは、2-シアノアクリレート3gをアセトン90mlに溶解し、良く攪拌しながら3mlの水と数滴のプロモフェノールを加え、1/1000規定水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、分子量85.06のシアノ酢酸に換算して2-シアノアクリレート中の重量百分率で表現するというものである。

【0010】上記測定法等を用いた結果、該酸性不純物は、シアノ酢酸を主たる成分とするもので、通常の解重合後の2-シアノアクリレート中には500～5000ppm存在していること、前述の高沸点の2-シアノアクリレートではそれら酸性不純物と目的物である2-シ

アノアクリレートに沸点差が無く、蒸留による分離が極めて困難であることを見出した。従って、高沸点の2-シアノアクリレートの接着速度の改良のためにはそれらの酸性不純物の悪影響を取り除く新たな方法が必要であり、品質の良好な改質された2-シアノアクリレートの製造方法が強く望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような要望に応えるべく、瞬間接着剤の原料として優れる、接着速度の改良された2-シアノアクリレート、特に高沸点の2-シアノアクリレートを提供するという課題を解決せんとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、2-シアノアクリレート系接着剤は微量の水分により速やかに重合を開始するため水分からの隔離が常識であったのに対し、驚くべきことに高沸点の2-シアノアクリレートは、通常の水洗処理を行っても実質的に重合させることなく酸性不純物を除去できることが可能であるという全く予期できない事実を発見し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち本発明は、シアノ酢酸を含む酸性不純物を含有する2-シアノアクリレートを水洗して該不純物を500ppm以下にすることを特徴とする改質された2-シアノアクリレートの製造方法に関するものであり、さらにはシアノアセテートとホルムアルデヒドの縮合体を解重合して得られる、酸性不純物がシアノ酢酸換算で500~5000ppm含有する2-シアノアクリレートを水洗することを特徴とする改質された2-シアノアクリレートの製造方法に関するものである。

【0014】S. Douglasらのブチル-2-シアノアクリレートの水系分散重合における重合速度のpH依存性の研究において、室温下pH0.5の塩酸水溶液24.75mlに0.25mlのブチル-2-シアノアクリレートを滴下し攪拌したが、2日後も重合が完了していなかったことが観察されていることを見ても強酸性下では2-シアノアクリレートは重合し難いことは明らかである(Journal of Colloid and Interface Science, Vol.101, No.1, p149-158, 1984)。これによると、多量の酸が存在している系、例えば過剰の酸化剤による酸化反応で得られた酸性不純物が数%~数十%も含有する2-シアノアクリレートを水洗する場合には、重合はある程度防止できることが考えられる。これに対し本発明は、例えばシアノアセテートとホルムアルデヒドの縮合体を解重合して得られた、酸性不純物が5000ppm未満の、言い替えるならば高純度の2-シアノアクリレートに対して中性または中性付近の水を接触させるものであり、同じ水洗という操作であっても上記酸性不純物が数%も含有する2-シアノアクリレートの水洗とは本質的に全く異なっているということが言える。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

○2-シアノアクリレート

本発明に適用される2-シアノアクリレートとしては、水分に起因する重合が比較的緩和なもの、具体的には高沸点の2-シアノアクリレートが好ましいものとして例示され、また当然のことに親水基を有し水溶性またはその傾向を示すものへの適用は困難である。本発明に適用される好ましい2-シアノアクリレートを一般式で示すと以下のとおりのものである。

【0016】

【化2】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$

【0017】上記式において、Rはハロゲン原子を有していてもよい炭素数が5~20の飽和または不飽和の、直鎖型または分岐型鎖状炭化水素基、飽和または不飽和の環状炭化水素基、芳香族基である。但し、Rがエーテル基を含む場合には、エーテル基で結合されている残鎖の何れかがハロゲン原子を有していてもよい炭素数が5~20の飽和または不飽和の、直鎖型または分岐型鎖状炭化水素基、飽和または不飽和の環状炭化水素基、芳香族基である。

【0018】上記式で示される2-シアノアクリレートの具体例としては、n-ペンチル-2-シアノアクリレート、アミル-2-シアノアクリレート、2-メチル-3-ブテニル-2-シアノアクリレート、3-メチル-3-ブテニル-2-シアノアクリレート、2-ペンテニル-2-シアノアクリレート、n-ヘキシル-2-シアノアクリレート、6-クロロヘキシル-2-シアノアクリレート、シクロヘキシル-2-シアノアクリレート、2-ヘキセニル-2-シアノアクリレート、4-メチル-ペンテニル-2-シアノアクリレート、3-メチル-2-シクロヘキセニル-2-シアノアクリレート、ノルボルニル-2-シアノアクリレート、ヘブチル-2-シアノアクリレート、シクロヘキサメチル-2-シアノアクリレート、シクロヘブチル-2-シアノアクリレート、1-メチル-シクロヘキシル-2-シアノアクリレート、2-メチル-シクロヘキシル-2-シアノアクリレート、3-メチル-シクロヘキシル-2-シアノアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレート、n-オクチル-2-シアノアクリレート、シクロオクチル-2-シアノアクリレート、シクロペンタンメチル-2-シアノアクリレート、2,3-ジメチルシクロヘキシル-2-シアノアクリレート、n-ノニル-2-シアノアクリレート、イソノニル-2-シアノアクリレート、n-デシル-2-シアノアクリレート、イソデシル-2-シアノアクリレート、n-ドデシル-2-シアノアクリレート、ラウリル-2-シアノアクリレート、イソトリデシル-2-シアノアクリレート、ミリスチル-2-シアノアクリレート、セチル-2-シアノアクリ

レート、ステアリル-2-シアノアクリレート、オレイ
 ル-2-シアノアクリレート、ベヘニル-2-シアノア
 クリレート、ヘキシルデシル-2-シアノアクリレー
 ト、オクチルドデシル-2-シアノアクリレート、フェ
 ニル-2-シアノアクリレート、ベンジル-2-シアノ
 アクリレート、クロロフェニル-2-シアノアクリレー
 ト、2-ベンチルオキシエチル-2-シアノアクリレー
 ト、2-ヘキシルオキシエチル-2-シアノアクリレー
 ト、2-シクロヘキシルオキシエチル-2-シアノアク
 リレート、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル-
 2-シアノアクリレートおよび2-フェノキシエチル-
 2-シアノアクリレート等が挙げられ、これらのいづれ
 も2-シアノアクリレート系瞬間接着剤の主成分または
 副成分として用いられるものである。

【0019】なお、先の一般式においてRが炭素数1～
 4の炭化水素基からなる低沸点の2-シアノアクリレー
 トの場合は、水洗によらなくとも蒸留で酸性不純物を除
 去できるし、水分に起因する重合反応の進行が速いので
 本発明の方法の適応は好ましくないが、もし水洗をする
 場合には後述のように有機溶剤を併用することにより水
 洗条件を適宜選択することが好ましい。

【0020】○処理方法

以下に、上記の如き高沸点2-シアノアクリレートを水
 洗することによって高品質の改質された2-シアノアク
 リレートを製造する方法を説明する。

1. 水洗工程

水洗は、通常の有機合成で行われるようないわゆる水洗
 処理、すなわち油成分としての2-シアノアクリレート
 への水の投入、攪拌および静置による油層と水層の分離
 の操作がそのまま適用される。水洗処理は、2-シアノ
 アクリレートの粗製品だけでなく、従来の方法で精製さ
 れた2-シアノアクリレート精製品にも適用でき、さら
 に長期間保管されていて一部変質し接着速度が低下して
 しまった2-シアノアクリレートにも適用され、水洗に
 より接着速度を高くあるいは元のレベルに戻すことがで
 きる。

【0021】酸性不純物は、シアノ酢酸を主なる成分と
 し、他にシアノアクリル酸等を含むものである。シアノ
 アセテートとホルムアルデヒドを塩基性触媒の存在下有
 機溶剤中で縮合させ、次いで酸性触媒の存在下に解重合
 して得られた2-シアノアクリレートは、通常多量の酸
 性不純物は存在せず、含有量はシアノ酢酸換算で500
 から多くても5000ppmまでである。もし得られた
 2-シアノアクリレートの酸性不純物の含有量が500
 ppm以下であれば、接着速度に悪影響を与えることは
 ないため水洗は不要で、一方5000ppmを超えるもの
 は、水洗処理を複数回行わないと目標の500ppm
 以下にはならず不経済であるばかりか、水洗処理の繰り
 返しにより重合の可能性が大きくなり、本発明を適用す
 るのは避けるべきである。本発明は、水洗により2-シ

アノアクリレート中の酸性不純物を500ppm以下と
 するものである。500ppmを超えるものだと接着速
 度が低くなる。より好ましくは200ppm以下とする
 ものである。特に前述の一般式の炭素数Rが5～20の
 高沸点の2-シアノアクリレートの場合は、200pp
 m以下としなければ接着速度が高くなり好ましくな
 い。

【0022】水洗工程で用いられる水としては、弱酸性
 ～弱アルカリ性が好ましく、2-シアノアクリレートを
 不安定にするような水酸化ナトリウム、水酸化カリウム
 等の無機塩基性物質や、アミン等の有機塩基性物質や、
 2-シアノアクリレートの加水分解を進行させるような
 塩酸、硫酸等の強酸性物質が大量に混入しているものは
 避ける必要がある。水洗工程で用いられるより好ましい
 水は、弱酸性～中性の水であり、特に好ましいものは中
 性の水である。水洗における温度条件は、0℃以上50
 ℃以下が好ましく、5～30℃が更に好ましい。

【0023】水洗に要する時間は、2-シアノアクリレ
 ートの種類によって大きく異なり、一般的には30秒～
 1日程度であるが、30分～8時間程度で処理するのが
 好ましい。ここでいう水洗に要する時間とは、連続して
 2-シアノアクリレートに水層が接触している時間のこ
 とで、水洗作業を複数回繰り返した場合、その合計をい
 う。この作業に要する時間が30秒以下であると十分に
 改質することが困難で、1日以上であると2-シアノア
 クリレートのかなりの部分が重合してしまい回収率が大
 幅に低下してしまう。

【0024】水洗処理には1種または数種混合の有機溶
 剤を使用できる。有機溶剤としては、水への相溶性が低
 く、2-シアノアクリレートの重合を開始する塩基性官
 能基を持たず、またそれ自体が酸性物質ではないものが
 好ましく、具体的にはトルエン、キシレン、ベンゼン等
 の芳香族炭化水素、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エ
 ーテル等の脂肪族炭化水素、トリクロロエチレン、ジク
 ロロエチレン、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭
 素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、エチルエ
 ーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、メ
 チルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン
 系溶媒が挙げられ、特にトルエン、キシレンが好まし
 い。有機溶剤は2-シアノアクリレートと水の比重差が
 小さな場合に油層と水層の分離を良好にする目的の他
 に、2-シアノアクリレートの重合を緩慢にする効果が
 あり、有機溶剤との併用で2-シアノアクリレートの回
 収率を向上させるという効果が奏される。なお、水層と
 油層の分離を良好にする目的で、塩化ナトリウム等を水
 層に溶解させる方法は2-シアノアクリレートの重合を
 進めてしまい回収率を低下させるため本発明にとり好ま
 しいものではない。水洗処理における水層と油層の割合
 は、2-シアノアクリレートおよび有機溶剤の種類によ
 って大きく異なるが、一般的には1:100～100:

1であり、 $1:10 \sim 10:1$ の範囲が本発明にとって好ましく、 $1:3 \sim 3:1$ がとりわけ好ましい。

【0025】2. 乾燥工程

水洗された2-シアノアクリレートには、通常の有機合成で使用される液体の乾燥方法を適用させることが好ましい。乾燥が行われなかったり、乾燥が不良であった場合には、蒸留中に重合が進行して回収率が低下する。乾燥の方法としては、蒸発による乾燥、共沸蒸留による乾燥、凍結による乾燥、乾燥剤による乾燥等が適用され、乾燥剤による乾燥が本発明にとり好ましい。乾燥剤としては、2-シアノアクリレートの重合を開始するような金属ナトリウムのような塩基性物質や、それ自体が強酸性である五酸化二磷のようなものは使用してはならず、弱酸性～中性のもののみが使用でき、そのようなものとして塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、モレキュラーシーブ等が挙げられ、硫酸マグネシウムがとりわけ好ましい。乾燥剤を用いた乾燥工程に要する時間は、使用する乾燥剤および乾燥される2-シアノアクリレートと用いた有機溶剤の種類によって大きく異なるが、一般的には1分～1日が好ましく、5分～8時間で乾燥するのが好ましく、15分～1時間がより好ましい。ここでの乾燥工程に要する時間とは、乾燥剤が2-シアノアクリレートまたは2-シアノアクリレートと有機溶剤の混合物に接触している時間で、1分以下であると乾燥の効果が無く、引き続き行われる蒸留工程で重合を起こす原因となり、1日以上であると2-シアノアクリレートのかなりの部分が重合してしまい回収率が大きく低下してしまう。

【0026】3. 蒸留工程

乾燥後の2-シアノアクリレートに残存する微量水分を分離したり、水洗工程で生成することがある重合物を除去するために蒸留操作を行うことが好ましい。蒸留には通常の2-シアノアクリレートの蒸留方法が適用でき、有機溶剤を使用した場合にはこれらの有機溶剤を留去した後に、0.1～10 mmHgの減圧下に加熱して2-シアノアクリレートを蒸留精製する。蒸留の際には、釜側にある2-シアノアクリレートに、五酸化二磷、 SO_2 、やパラトルエンスルホン酸、 BF_3 、プロパンサルトン、メタンスルホン酸等のアニオン重合禁止剤を添加するのが好ましく、プロパンサルトンやパラトルエンスルホン酸はとりわけ好ましい。また、ハイドロキノンやハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール等のラジカル重合禁止剤の添加も好ましいものである。

【0027】蒸留後の改質された2-シアノアクリレートを保存するために、2-シアノアクリレートのアニオン重合禁止剤やラジカル重合禁止剤を配合すると良い。使用可能なアニオン重合禁止剤の具体例は、特に限定されないが SO_2 、 BF_3 のごとき酸性ガス、メタンスルホン酸、ヒドロキシプロピルスルホン酸、パラトルエンスルホン酸のごときスルホン酸化合物、三フッ化ホウ素

エチルエーテル、三フッ化ホウ素フェノール、三フッ化ホウ素メタノール、三フッ化ホウ素n-ブチルエーテル、酢酸三フッ化ホウ素のごとき BF_3 錯体、ポリ燐酸、五酸化燐、アルキル燐酸エステルのごとき燐酸化合物、ピロメリット酸、アコニット酸、シアノ酢酸、カブリン酸のごとき有機酸等があるが挙げられるが、 SO_2 、 BF_3 、 BF_3 錯体、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸がとりわけ好ましい。本発明に使用可能なラジカル重合禁止剤の具体例は、特に限定されるものではないが、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、ジ-*tert*-ブチルフェノール、*tert*-ブチルピロカテコール等があり、とりわけハイドロキノンが好ましい。

【0028】本発明における水洗処理は、前記したように、従来の方法で精製された2-シアノアクリレート精製品にも精製されていない粗製品にも適用でき、さらに長期間保管されていて一部変質し接着速度が低下してしまった2-シアノアクリレートにも適用されるものであるが、より一般的には、前記したシアノアセテートとホルムアルデヒドを原料として2-シアノアクリレートを製造する一般的な製造方法の一工程として取り入れ、改質された2-シアノアクリレートを得ることに非常に効果的に利用される。シアノアセテートとホルムアルデヒドを原料とする2-シアノアクリレートの製造方法についてより詳細に説明すると以下の通りである。

【0029】1. 縮合工程

縮合工程とは、シアノアセテートとホルムアルデヒドを、塩基性触媒および溶媒の存在下加熱して縮合し縮合体を得る工程である。縮合工程で用いられるシアノアセテートは、製品たる2-シアノアクリレートに対応するものであり、ホルムアルデヒドは、特に限定されるものではないが、具体的な化合物としては、ホルムアルデヒドガス、ホルマリン水溶液、ホルムアルデヒドとアルコールの反応生成物、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等が挙げられ、これらは単独または混合して用いられ、とりわけパラホルムアルデヒドが好適である。

【0030】縮合工程で用いられる触媒は、公知のビベリジン、モルホリン、キノリン、イソキノリン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ピリジン酢酸塩等の有機塩基性物質や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等無機塩基性物質が挙げられ、これらは単独または混合して用いられ、とりわけビベリジンが好ましい。縮合工程で用いられる溶媒としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、トリクロロエチレン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トリクレジルフォスフェート、ジオクチルフタレート、ジフェニルフェニルホスホネート等が挙げられ、これらは単独または混合して用いられる。本発明の縮合工程で最終的に得られる縮合体は、引き続いて行われる解重合工程で良好に2-シアノ

アクリレートに分解されるように、公知の適切な前処理を施される。前処理として、例えば原料中に含まれていた水や縮合工程中に発生する水を、水と共沸混合物を作る溶媒を用いた場合には共沸により除去し、そうでない場合は留去される。また触媒は酸性物質を用いて失活させたり、水洗除去したり、溶媒と共に除去したりする。

【0031】2. 解重合工程

解重合工程にも従来公知の方法が適用できる。すなわち、縮合工程で得られた縮合体に酸性物質とラジカル重合禁止剤を加え、減圧下高温で解重合し粗モノマーを得る方法である。解重合工程で用いられる酸性物質としては、五酸化二磷、磷酸、ポリ磷酸、パラトルエンスルホン酸等があり、とりわけ五酸化二磷が好ましい。解重合工程で用いられるラジカル重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、ジ-*tert*-ブチルフェノール、*tert*-ブチルピロカテコール等があり、とりわけハイドロキノンが好ましい。また、解重合工程では、解重合時の反応容器内の粘稠性を低下させるためにトリクレジルホスフェート、ジオクチルフタレート、ジフェニルフェニルホスホネート等の高沸点溶媒を公知の如く添加することもできる。

【0032】

【作用】本発明は、特に下記の一般式で表される2-シアノアクリレートの改質品を提供できるものであり、従来公知の方法で得られた製品を原料とした場合に比べ接着速度の速い瞬間接着剤の製造を可能とする。

【0033】

【化3】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$

【0034】ここで、Rは炭素数が5~20の飽和または不飽和の、直鎖型または分岐型鎖状炭化水素基、飽和または不飽和の環状炭化水素基、芳香族基でありハロゲン基で置換されていてもよい。但し、Rがエーテル基を含む場合には、エーテル基で結合されている残鎖の何れかが炭素数が5~20の飽和または不飽和の鎖状炭化水素基、飽和または不飽和の環状炭化水素基、芳香族基でありハロゲン基で置換されていてもよい基である。本発明は、上記の高沸点2-シアノアクリレートの品質改良に特に適したものであり、水分に起因する重合反応の進行が速い低級アルキル-2-シアノアクリレートで代表される低沸点の2-シアノアクリレートについては、溶剤を併用して、その種類と使用量を適切に選択することにより、改質された低沸点2-シアノアクリレートを製造することが可能である。

【0035】

【実施例】以下、実施例および比較例により、さらに詳しく本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。評価の方法は以下の通りに行なった。

①酸分測定方法： α -シアノアクリレート3gをアセトン90mlに溶解し、良く攪拌しながら3mlの水と数

滴のプロモフェノールを加え、1/1000規定水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、当量値で表した。

②セットタイム測定方法：

(天然ゴム)試験片をJIS-K-6850に準拠して、接着剤で張り合わせ、手で軽く試験片を長軸方向に引張り、外れなくなるまでに要する時間をセットタイムとした。

(硬質塩ビ)硬質塩ビをJIS-K-6850に準拠して、接着剤で張り合わせ、3kg以上の接着強さに達する時間をセットタイムとした。

③2-シアノアクリレート純度測定

島津製作所製ガスクロマトグラフGC-9A、PEG20Mカラムを用いてガスクロにより分析した。

【0036】合成例1

攪拌機、コンデンサー、デーン-シュターク型水分離器の付属した500mlのガラス製フラスコにトルエン100ml、パラホルムアルデヒド33.2g(1.05モル)、シクロヘキシル-2-シアノアセテート167g(1.0モル)およびビペリジン0.3mlを添加し、昇温してトルエンと水の共沸温度下で反応させ、留出分中のトルエンは水分離器で水と分離した後再び反応器中に戻した。16時間反応させて理論脱水量の水を除去した後室温に戻したところ褐色透明の粘稠な液体になった。5%磷酸水100mlを加えビペリジンを失活させ、水層を除去した。トルエンを10mmHgの減圧下で、50℃まで加熱して留去したところ、反応器内部は褐色高粘性液体となった。この高粘性液体を50℃に加熱しながら良く攪拌し、五酸化二磷3gとハイドロキノン3gを加え、2~3mmHgの減圧下に徐々に昇温していったところ、反応器内部が150℃になった辺りからシクロヘキシル-2-シアノアクリレートが留出し始めた。反応器内部が200℃になるまでに解重合を続けた結果、104.5g(収率58.1%)のシクロヘキシル-2-シアノアクリレート粗製品を得た。この粗製品に五酸化二磷0.2gとハイドロキノン1gを加えて再蒸留して得た純度99.6%のシクロヘキシル-2-シアノアクリレート精製品84.8g(全収率47.3%)に、SO₂20ppmとハイドロキノン1000ppmを加えた。

【0037】実施例1

合成例1で合成したシクロヘキシル-2-シアノアクリレート精製品50gとトルエン60gを、200ml三角フラスコに入れ攪拌した。そこに25gの蒸留水を加え約15分、室温(25℃)で攪拌した。次に分液漏斗に移し水層を除いた。油層を三角フラスコに戻し、蒸留水25gを加え約15分攪拌した後、分液漏斗に移し水層を除いた。油層を三角フラスコに再び戻し蒸留水25gを加え約15分攪拌した後、分液漏斗に移し水層を除いた。このように3回水洗した油層に1gの硫酸マグネシウムを加え約15分攪拌し、濾紙を用いて硫酸マグネ

シウムを取り除いた。濾液を200mlのナスフラスコに入れ、トルエンを2mmHgの減圧下で留去した後、約80℃まで加熱するとシクロヘキシル-2-シアノアクリレートが留出し始めたので、受器を換え82-85℃/2mmHgの留分を取ったところシクロヘキシル-2-シアノアクリレート改質品36.2g(回収率72.4%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加え、セットタイム測定、酸分測定および純度測定を行った。その結果は表1に示した。

【0038】比較例1

合成例1で合成したシクロヘキシル-2-シアノアクリレート精製品を用いて、セットタイム測定、酸分測定および純度測定を行った。その結果は表1に示した。

【0039】合成例2

合成例1と同様にアミル-2-シアノアクリレートを合成し、102.33g(収率61.2%)のアミル-2-シアノアクリレート粗製品を得た。この粗製品に五酸化二燐0.2gとヒドロキノン1gを加えて再蒸留し、純度99.7%のアミル-2-シアノアクリレート精製品92.6g(全収率55.4%)に、SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加えた。

【0040】実施例2

合成例2で合成したアミル-2-シアノアクリレート精製品50gとキシレン100gを、300ml三角フラスコに入れ攪拌した。そこに100gの蒸留水を加え約10分、室温(25℃)で攪拌した。次に分液漏斗に移し水層を除いた。油層に硫酸マグネシウムを加え約10分攪拌し、濾紙を用いて硫酸マグネシウムを取り除いた。濾液を300mlのナスフラスコに入れ、トルエンを2mmHgの減圧下で留去した後、約80℃まで加熱するとアミル-2-シアノアクリレートが留出し始めたので、受器を換え82-85℃/2mmHgの留分を取ったところアミル-2-シアノアクリレート改質品39.5g(回収率79.0%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加え、セットタイム測定、酸分測定および純度測定を行った。結果は表1に示した。

【0041】比較例2

合成例2で合成したアミル-2-シアノアクリレート精製品を用いて、セットタイム測定および酸分測定を行い、その結果は表1に示した。

【0042】合成例3

解重合の温度範囲を150~250℃で行ったことを除けば合成例1と同様にして、2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレートを合成し、79.7g(収率38.1%)の2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレート粗製品を得た。この粗製品に五酸化二燐0.2gとヒドロキノン1gを加えて再蒸留し、純度99.6%の2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレート精製品68.4g(全収率32.7%)に、SO₂ 20ppmと

ヒドロキノン1000ppmを加えた。

【0043】実施例3

合成例3で合成した2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレート精製品50gを200ml三角フラスコに入れ攪拌した。そこに100gの蒸留水を加え約30分、室温(25℃)で攪拌した。次に分液漏斗に移し水層を除いた。油層にモレキュラーシープA4を10g加え約8時間攪拌し、濾紙を用いてモレキュラーシープを取り除いた。濾液を200mlのナスフラスコに入れ、パラトルエンスルホン酸0.05gを添加して、2mmHgの減圧下約90℃まで加熱すると2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレートが留出し始めたので、受器を換え92-95℃/2mmHgの留分を取ったところ2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレート改質品32.2g(回収率64.4%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加えた。セットタイムを行い、その結果を表1に示した。

【0044】比較例3

合成例3で合成した2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレート精製品を用いて、セットタイム測定及び酸分測定を行い、その結果は表1に示した。

【0045】合成例4

解重合の温度範囲を150~250℃で行ったことを除けば合成例1と同様にベンジル-2-シアノアクリレートを合成し、61.6g(収率32.9%)のベンジル-2-シアノアクリレート粗製品を得た。この粗製品に五酸化二燐0.2gとヒドロキノン1gを加えて再蒸留し、純度99.8%のベンジル-2-シアノアクリレート精製品53.5g(全収率28.6%)に、SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加えた。

【0046】実施例4

合成例4で合成したベンジル-2-シアノアクリレート精製品50gとベンゼン50gを、1000ml三角フラスコに入れ攪拌した。そこに500gの蒸留水を加え約20分、室温(25℃)で攪拌した。次に分液漏斗に移し水層を除いた。油層を三角フラスコに戻し、蒸留水500gを加え約20分攪拌した後、分液漏斗に移し水層を除いた。このように2回水洗した油層に2gの硫酸マグネシウムを加え約15分攪拌し、濾紙を用いて硫酸マグネシウムを取り除いた。濾液を200mlのナスフラスコに入れ、ベンゼンを2mmHgの減圧下で留去した後、約110℃まで加熱するとベンジル-2-シアノアクリレートが留出し始めたので、受器を換え112-130℃/2mmHgの留分を取ったところベンジル-2-シアノアクリレート改質品42.8g(回収率85.6%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加え、セットタイム測定および酸分測定、純度測定を行い、表1に示した。

【0047】比較例4

合成例4で合成したベンジル-2-シアノアクリレート

精製品を用いて、セットタイム測定及び酸分測定を行い、その結果は表1に示した。

【0048】合成例5

解重合の温度範囲を150～300℃で行ったことと、解重合時に100gのトリクレジルホスフェートを反応器に共存させていたことを除けば合成例1と同様にオクチルドデシル-2-シアノアクリレートを合成し、106.9g(収率28.3%)のオクチルドデシル-2-シアノアクリレート粗製品を得た。この粗製品に五酸化二燐0.2gとヒドロキノン1gを加えて再蒸留し、

【0049】実施例5

合成例5で合成したオクチルドデシル-2-シアノアクリレート精製品50gとトルエン10gを、1000ml三角フラスコに入れ攪拌した。そこに500gの蒸留水を加え約1時間、室温(25℃)で攪拌した。次に分液漏斗に移し水層を除いた。油層に3gの硫酸マグネシウムを加え約30分攪拌し、濾紙を用いてを取り除いた。濾液を200mlのナスフラスコに入れ、トルエンを2mmHgの減圧下で留去した後、約150℃まで加熱するとオクチルドデシル-2-シアノアクリレートが留出し始めたので、受器を換え152-180℃/2mmHgの留分を取ったところオクチルドデシル-2-シアノアクリレート改質品38.7g(回収率77.4%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加え、セットタイム測定、酸分測定および純度測定を行い、表1に示した。

【0050】比較例5

合成例5で合成したベンジル-2-シアノアクリレート精製品を用いて、セットタイム測定および酸分測定を行い、その結果は表1に示した。

【0051】合成例6

解重合の温度範囲を150～300℃で行ったことと、解重合時に100gのトリクレジルホスフェートを反応器に共存させていたことを除けば合成例1と同様に2-ヘキシルオキシエチル-2-シアノアクリレートを合成し、63.8g(収率30.5%)の2-ヘキシルオキシエチル-2-シアノアクリレート粗製品を得た。この粗製品に五酸化二燐0.2gとヒドロキノン1gを加えて再蒸留し、純度99.3%の2-ヘキシルオキシエチル-2-シアノアクリレート精製品48.3g(全収率23.1%)に、SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加えた。

【0052】実施例6

合成例6で合成した2-ヘキシルオキシエチル-2-シアノアクリレート精製品40gとクロロホルム110gを、500ml三角フラスコに入れ攪拌した。そこに2

0gの蒸留水を加え約10分、室温(25℃)で攪拌した。次に分液漏斗に移し水層を除いた。油層を三角フラスコに再び戻し、蒸留水20gを加え約10分攪拌した後、分液漏斗に移し水層を除いた。このように2回水洗した油層に1gの硫酸マグネシウムを加え約15分攪拌し、濾紙を用いて硫酸マグネシウムを取り除いた。濾液を200mlのナスフラスコに入れ、トルエンを2mmHgの減圧下で留去した後、約180℃まで加熱すると2-ヘキシルオキシエチル-2-シアノアクリレートが留出し始めたので、受器を換え182-250℃/2mmHgの留分を取ったところ2-ヘキシルオキシエチル-2-シアノアクリレート改質品21.4g(回収率53.5%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加え、セットタイム測定、酸分測定および純度測定を行い、表1に示した。

【0053】比較例6

合成例6で合成した2-ヘキシルオキシエチル-2-シアノアクリレート精製品を用いて、セットタイム測定及び酸分測定を行い、その結果は表1に示した。

【0054】実施例7

合成例1で合成したシクロヘキシル-2-シアノアクリレート粗製品50gを用いたことを除いて、実施例1と同様に水洗処理を行い、改質品35.3g(回収率70.6%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加え、セットタイム測定、酸分測定および純度測定を行い、表1に示した。

【0055】実施例8

合成例1で合成したシクロヘキシル-2-シアノアクリレート精製品50gを水洗するにあたって、5℃の蒸留水を用いたことを除いて、実施例1と同様に処理を行い、改質品39.0g(回収率78%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加え、セットタイム測定、酸分測定および純度測定を行い、表1に示した。

【0056】実施例9

合成例1で合成したシクロヘキシル-2-シアノアクリレート精製品50gを水洗するにあたって、40℃の蒸留水を用いたことを除いて、実施例1と同様に処理を行い、改質品31.1g(回収率62.2%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加え、セットタイム測定、酸分測定および純度測定を行い、表1に示した。

【0057】実施例10

合成例1と同様に合成し、3年間通常の作業場で保管したシクロヘキシル-2-シアノアクリレート精製品(純度94.5%)を用いたことを除いて、実施例1と同様に処理を行い、改質品26.7g(回収率53.4%)を得た。SO₂ 20ppmとヒドロキノン1000ppmを加え、セットタイム測定、酸分測定および純度測定を行い、表1に示した。

【0058】比較例7

*た。

実施例9に用いた、3年間通常の作業場で保管したシクロヘキシル-2-シアノアクリレート精製品のセットタイム測定および酸分測定を行い、その結果は表1に示し*

【0059】

【表1】

表1

		2-シアノアクリレート	酸分 (ppm)	純度 (%)	セットタイム	
					天然ゴム	PVC
実施例	1	シクロヘキシル	18.7	99.9	30	30
	2	アミル	22.1	99.9	45	30
	3	2-エチルヘキシル	74.0	99.9	45	45
	4	ベンジル	110.6	99.9	90	60
	5	オクチルドデシル	97.8	99.2	120	90
	6	2-ヘキシルオキシエチル	52.7	99.5	60	30
	7	シクロヘキシル	49.3	99.9	45	30
	8	シクロヘキシル	21.3	99.9	30	30
	9	シクロヘキシル	36.6	99.9	30	30
	10	シクロヘキシル	52.7	99.8	60	45
比較例	1	シクロヘキシル	826.8	99.6	120	60
	2	アミル	844.6	99.7	120	90
	3	2-エチルヘキシル	345.3	99.6	300	120
	4	ベンジル	467.0	99.8	480	300
	5	オクチルドデシル	867.6	98.6	480	360
	6	2-ヘキシルオキシエチル	1162.8	99.3	180	60
	7	シクロヘキシル	1326.9	94.5	300	180

【0060】

【発明の効果】本発明は以上のように高沸点2-シアノアクリレートの製造において、簡単な操作で品質良好な※

※2-シアノアクリレートを得ることができ、その結果として接着速度の速い接着剤を提供できるため、各種産業に与える効果大である。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 三善

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 中川 修太

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内